192

Untersuchungen über die Oxydation des 1.1.4.4 - Tetraphenyl - butatriens - 1.2.3 und des 3-Diphenylmethylen-1-phenylindens.

AUSZUG

aus der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der Philosophischen Fakultät

der Hessischen Ludwigs-Universität
zu Giessen

eingereicht von

Hildegard Diez
aus Pößneck.

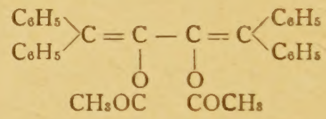
Genehmigt durch den Prüfungsausschuß am 3. November 1922.
Berichterstatter: Dr. Brand, Dr. Elbs.

Gießen 1922
v. Münchow'sche Univ.-Druckerei Otto Kindt Wwe.

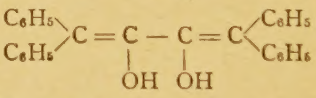
Die Oxydation von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatrien-1.2.3 mit Chromsäureanhydrid und Eisessig gibt nach Brand[1]) Benzophenon und Kohlendioxyd, und zwar verläuft die Reaktion quantitativ. Eine Nachprüfung dieses Versuches bestätigte die Brand'schen Angaben.

Ganz anders verläuft dagegen die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung. Neben Spuren von Benzophenon und Kohlendioxyd erhielt ich noch 2 Oxydationsprodukte: 1. Fast weiße Kristalle vom Fp. 231°, denen der Verbrennung nach die Summenformel $C_{32}H_{26}O_4$ zukommt und 2. orangegelbe Prismen vom Fp. 183° und der Summenformel $C_{28}H_{22}O_3$.

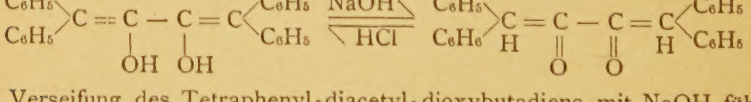
Die fast weiße Verbindung $C_{32}H_{26}O_4$ ist vermutlich 1.1.4.4-Tetraphenyl-diacetyl-dioxybutadien-1.3.



Das daraus beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure erhaltene Enol, wahrscheinlich 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dioxybutadien-1.3,

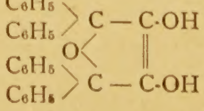


kristallisiert in mono-klinen Prismen und schmilzt bei 161°. Mit Eisenchlorid gibt das Enol Grünbraunfärbung. Seine farblose alkoholische Lösung wird durch Alkali orangegelb gefärbt, die daraus erhaltenen orangebraunen Prismen schmelzen bei 162° und sind frei von Natrium. Jedenfalls ist Bindungswechsel eingetreten und sym.-Tetraphenyl-diacetyl entstanden. Durch Säure wurde das 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dioxybutadien-1.3 zurückerhalten.



Die Verseifung des Tetraphenyl-diacetyl-dioxybutadiens mit NaOH führte direkt zu dem orangebraunen Diketon.

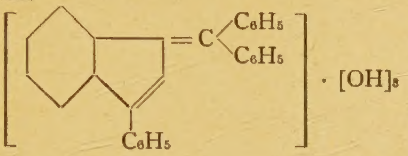
Die Oxydation des Esters mit Chromsäureanhydrid ergab eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$ vom Fp. 190°, die in NaOH wenig löslich ist und auf Zusatz von Säure wieder ausfällt. Vielleicht ist Furanringschluß eingetreten:



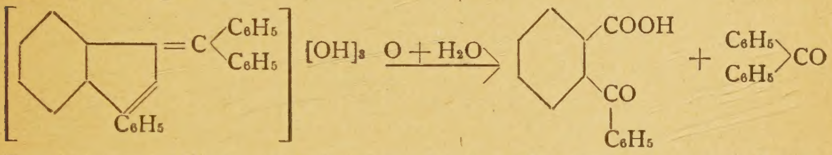
[1]) Brand B. 54 S. 1987 (1921).

Das Tetraphenyl-diacetyl-dioxybutadien gibt bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol einen Kohlenwasserstoff, der nach der Analyse Tetraphenylbutan ist, wenn auch der Schmelzpunkt etwas tiefer liegt.

Der Ester sowohl als das freie Enol erwiesen sich als einheitliche Verbindungen. Neben dem Tetraphenyl-diacetyl-dioxybutadien entstand noch eine Verbindung, vermutlich ein Diphenylmethylenphenylindenoxydationsprodukt vom Fp. 183°, dessen Bildung durch Wasserabspaltung aus der Transform des Tetraphenyldioxybutadiens und darauf folgende Oxydation zu erklären ist:



Daß diese Verbindung einen Indenring enthält, geht daraus hervor, daß sie bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und Eisessig Benzoylbenzoesäure und Benzophenon gab:



Durch längeres Kochen der Trioxyverbindung Fp. 183 wurde der Schmelzpunkt auf 191° erhöht, die Zusammensetzung aber nicht geändert. Entweder ist eine reinere Form der Verbindung 183° entstanden oder es ist intermolekulare Umlagerung eingetreten.

Die Oxydation des Brand'schen 3-Diphenylmethylen-1-phenylindens[1]) ergab ebenfalls ein gelbes Oxydationsprodukt vom Fp. 191, welches mit der oben erwähnten Verbindung vom Fp. 191 identisch zu sein scheint. Ein Mischschmelzpunkt wurde nicht verändert.

Die Reduktion dieser Substanz und die der gelborangen Verbindung Fp. 183° ergaben in der Hauptsache ein und dasselbe Reduktionsprodukt vom Fp. 192—193°, welchem die Summenformel $C_{28}H_{24}O_3$ zukommt. Neben dieser Verbindung wurden bei der Reduktion in untergeordneter Menge noch je ein Reduktionsprodukt erhalten, die vollständig verschieden voneinander sind.

Beim Kochen der Trioxyverbindung mit alkoholischer Salzsäure erhielt ich ein Anhydrid dieser Verbindung.

Die Reduktion des Brand'schen 3-Diphenylmethylen-1-phenylindens gelang erst bei Anwendung starker Reduktionsmittel. Vermutlich wurden 4 H aufgenommen, so daß Diphenylmethylhydrinden entstanden ist.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials, des Tetraphenyl-butatriens und des 3-Diphenylmethylen-1-phenylindens erfolgte nach Brand[1]). Die Ausbeute an Tetraphenyltetrachlorbutan wurde wesentlich erhöht durch Verlängern der Kochzeit und durch mehrmaliges Entfernen des gebildeten Tetraphenyltetrachlorbutans und der verbrauchten Legierung.

Brand Bd. 54 S. 1987 (1921).

1. Oxydation von 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriens-1.2.3.

Eine Aufschlemmung von 1,5 g Tetraphenyl-butatrien in 60 ccm Eisessig wurde auf dem Wasserbade erhitzt und mit etwa 1,2 g $KMnO_4$ oxydiert. Nach dem Erkalten kristallisierten fast weiße Prismen von Fp. 231° und gelborange Nädelchen von Fp. 183 aus, die durch fraktioniertes Umkristallisieren getrennt wurden.

2. Umlagerung des 1.1.4.4-Tetraphenyl-2.3-dioxybutadiens-1.3- in das sym. Tetraphenyldiacetyl.

Eine alkoholische Lösung des Enols wurde mit wässeriger Natronlauge behandelt. Die dabei entstehende eigelbe, flockige Verbindung wurde, aus Alkohol umkristallisiert, in orangebraunen Prismen vom Fp. 162° erhalten. Summenformel: $C_{28}H_{22}O_2$.

Durch Säure wurde das Dienol zurückerhalten.

3. Oxydation der gelborangen Verbindung Fp. 183 mit Chromsäureanhydrid.

1 g der Substanz wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g Chromsäureanhydrid unter Kochen oxydiert. Die Oxydationsprodukte wurden in Äther gelöst. Aus diesem wurde die Benzoylbenzoesäure mit Natronlauge ausgezogen. Fp. 127°. Das Benzophenon wurde nach dem Abdampfen des Äthers in sein Oxim übergeführt. Fp. 140°.

4. Oxydation des Brand'schen 3-Diphenylmethylen-1-phenylindens.

Die Oxydation wurde mit $KMnO_4$ unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wie die des Tetraphenyl-butatriens. Erhalten wurden orangegelbe Nadeln, Fp. 191°.

5. Oxydation des Indenoxydationsverbindung. Fp. 191°.

Mit Chromsäure und Eisessig wurde Benzoylbenzoesäure und Benzophenon erhalten.

Lebenslauf.

Ich, Anna, Frieda, Hildegard Diez wurde am 20. 8. 93 in Pößneck geboren und wurde ev. luth. getauft. In Meiningen absolvierte ich eine zehnklassige Höhere Mädchenschule. Ostern 1914 trat ich in das Oberlyzeum zu Meiningen ein und bestand im Februar 1917 die Reifeprüfung und im Februar des folgenden Jahres die Lehramtsprüfung. Im Herbst 1918 unterzog ich mich noch einer Ergänzungsprüfung in Mathematik, Physik und Chemie und erwarb dadurch das Reifezeugnis für Oberrealschulen.

Seit Ostern 1918 studiere ich Chemie. Die drei ersten Semester war ich in Marburg, die sechs folgenden in Gießen. Ich hörte die Vorlesungen der Herren Dozenten: v. Auwers, Brand, Elbs, König, Meigen, Richards, Schaum, Schneiderhöhn und Strecker.

Die chemischen Verbandsexamina legte ich in Gießen ab.